

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-299582

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 27/105

H01B 3/00

H01L 21/312

H01L 51/00

(21)Application number : 2001-101613

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

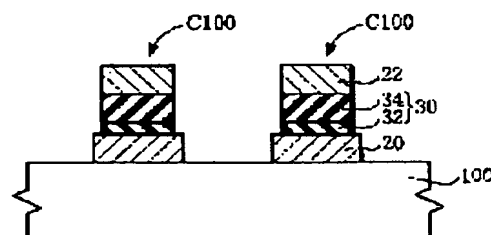
(72)Inventor : SHIMODA TATSUYA
NISHIKAWA HISAO
FURUSAWA MASAHIRO
NATORI EIJI
MITANI HIROOKI
OKUBO TAKASHI

(54) FERROELECTRIC FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, FERROELECTRIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, FERROELECTRIC MEMORY DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, AND FUNCTIONAL FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel ferroelectric film formed of a material which is not an oxide ferroelectric material nor polyvinylidene fluoride-based organic ferroelectric material and a method of manufacturing the same, a ferroelectric capacitor comprising the ferroelectric film and a method of manufacturing the same, a ferroelectric memory device comprising the ferroelectric capacitor, and a functional film having a novel structure and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The ferroelectric film 30 comprises a film 32 including the donor and a film 34 including the acceptor. At least, one of the film 32 including the donor and the film 34 including the acceptor comprises a self-organized film formed by voluntary gathering a material and then chemical absorption of the material. The functional film 210 comprises a film 212 including the donor and a film 214 including the acceptor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-299582

(P2002-299582A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 L 27/105		H 0 1 B 3/00	F 5 F 0 5 8
H 0 1 B 3/00		H 0 1 L 21/312	A 5 F 0 8 3
H 0 1 L 21/312			M 5 G 3 0 3
		27/10	4 4 4 A
51/00			4 4 4 B

審査請求 未請求 請求項の数42 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-101613(P2001-101613)

(22) 出願日 平成13年 3 月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 下田 達也

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 西川 尚男

長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100090479

弁理士 井上 一 (外 2 名)

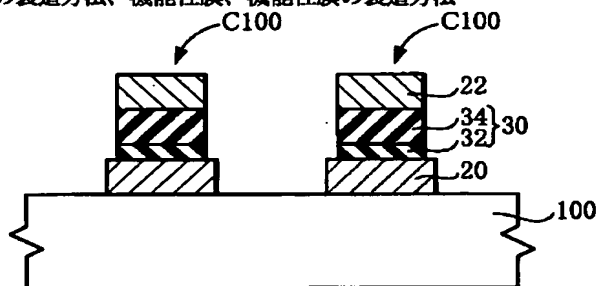
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体膜、強誘電体膜の製造方法、強誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタの製造方法、強誘電体メモリ装置、強誘電体メモリ装置の製造方法、機能性膜、機能性膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化物強誘電体材料やポリフッ化ビニリデン系の有機強誘電体材料でないものからなる、新規の強誘電体膜およびその製造方法を提供する。上記本発明に係る強誘電体膜を有する強誘電体キャパシタおよびその製造方法を提供する。上記本発明に係る強誘電体キャパシタを有する強誘電体強誘電体メモリ装置を提供する。新規な構成を有する機能性膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 強誘電体膜 3 0 は、ドナーを含む膜 3 2 と、アクセプターを含む膜 3 4 とを有する。ドナーを含む膜 3 2 およびアクセプターを含む膜 3 4 の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜を有する。機能性膜 2 1 0 は、ドナーを含む膜 2 1 2 と、アクセプターを含む膜 2 1 4 とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有し、

前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜を有する、強誘電体膜。

【請求項2】 請求項1において、

前記ドナーを含む膜と、前記アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成されている、強誘電体膜。

【請求項3】 請求項1または2において、

前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動する、強誘電体膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかにおいて、

前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、
前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されている、強誘電体膜。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかにおいて、

前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、
前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されている、強誘電体膜。

【請求項6】 請求項4または5において、

前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物である、強誘電体膜。

【請求項7】 ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する、強誘電体膜の製造方法であって、(a) 前記ドナーを含む膜を形成する工程、(b) 前記アクセプターを含む膜を形成する工程を含み、
前記工程(a)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記ドナーを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む、強誘電体膜の製造方法。

【請求項8】 ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する、強誘電体膜の製造方法であって、(a) 前記ドナーを含む膜を形成する工程、(b) 前記アクセプターを含む膜を形成する工程を含み、
前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む、強誘電体膜の製造方法。

【請求項9】 請求項7において、

前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む、強誘電体膜の製造方法。

【請求項10】 請求項7または9において、

前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、

前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されている、強誘電体膜の製造方法。

【請求項11】 請求項8または9において、

前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、
前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されている、強誘電体膜の製造方法。

【請求項12】 請求項10または11において、

前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物である、強誘電体膜の製造方法。

【請求項13】 請求項7、9または10において、

前記ドナーを含む膜の自己組織化膜は、その物質をインクジェット法により供給することにより形成される、強誘電体膜の製造方法。

【請求項14】 請求項7、9または10において、

前記ドナーを含む膜の自己組織化膜は、その物質をミスト化して供給することにより形成される、強誘電体膜の製造方法。

【請求項15】 請求項8、9または11において、

前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜は、その物質をインクジェット法により供給することにより形成される、強誘電体膜の製造方法。

【請求項16】 請求項8、9または11において、

前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜は、その物質をミスト化して供給することにより形成される、強誘電体膜の製造方法。

【請求項17】 請求項1～6のいずれかに記載の強誘電体膜と、第1電極と、第2電極とを含み、
前記強誘電体膜は、少なくとも、前記第1電極と前記第2電極との間において、設けられている、強誘電体キャパシタ。

【請求項18】 請求項7～16のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法を含む、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項19】 請求項17に記載の強誘電体キャパシタを含む、強誘電体メモリ装置。

【請求項20】 請求項18に記載の強誘電体キャパシタの製造方法を含む、強誘電体メモリ装置の製造方法。

【請求項21】 ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する、機能性膜。

【請求項22】 請求項21において、

前記機能性膜は、半導体膜、導電体膜、超伝導体膜または磁性体膜である、機能性膜。

【請求項23】 請求項21または22において、

ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成されている、機能性膜。

【請求項24】 請求項21～23のいずれかにおいて、
前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動する、機能性膜。

【請求項25】 請求項21～24において、
前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜を有する、機能性膜。

【請求項26】 請求項25において、
前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、
前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されている、機能性膜。

【請求項27】 請求項25または26において、
前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、
前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されている、機能性膜。

【請求項28】 請求項26または27において、
前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物である、機能性膜。

【請求項29】 ドナーを含む膜を形成する工程
(a)、およびアクセプターを含む膜を形成する工程
(b)を含む、機能性膜の製造方法。

【請求項30】 請求項29において、
前記機能性膜は、半導体膜、導電体膜、超伝導体膜または磁性体膜である、機能性膜の製造方法。

【請求項31】 請求項29または30において、
前記ドナーを含む膜と、前記アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成される、機能性膜の製造方法。

【請求項32】 請求項29～31のいずれかにおいて、
前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動する、機能性膜の製造方法。

【請求項33】 請求項29～32のいずれかにおいて、
前記工程(a)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記ドナーを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む、機能性膜の製造方法。

【請求項34】 請求項29～33のいずれかにおいて、
前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む、機能性膜の製造方法。

【請求項35】 請求項33において、
前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されている、機能性膜の製造方法。

【請求項36】 請求項34において、
前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されている、機能性膜の製造方法。

【請求項37】 請求項35または36において、
前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物である、機能性膜の製造方法。

【請求項38】 ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する機能性膜の製造方法であって、
前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方の材料が優先的に堆積される表面物性を有する第1の領域と、前記第1の領域に比較して該材料が堆積され難い表面物性を有する第2の領域とを形成する工程(c)、および前記材料を付与し、前記第1の領域に、前記アクセプターを含む膜および前記ドナーを含む膜の少なくとも一方を選択的に形成する工程(d)、を含む、機能性膜の製造方法。

【請求項39】 請求項38において、
前記第1の領域および前記第2の領域は、下地の表面の物性を制御することにより形成される、機能性膜の製造方法。

【請求項40】 請求項38または39において、
前記第1の領域および前記第2の領域の一方は、表面修飾層が形成されて構成される、機能性膜の製造方法。

【請求項41】 請求項40において、
前記表面修飾層は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、形成される、機能性膜の製造方法。

【請求項42】 請求項29～41のいずれかに記載の機能性膜の製造方法により製造された、機能性膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体膜、強誘電体膜の製造方法、強誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタの製造方法、強誘電体メモリ装置、強誘電体メモリ装置の製造方法、機能性膜および機能成膜の製造方法に関する。

【0002】

【背景技術】現在、ICメモリとして強誘電体メモリ装置が提案されている。強誘電体メモリ装置は、強誘電体膜を有し、この強誘電体膜を1対の電極で挟んで構成されており、自発分極によりデータを保持するものである。この強誘電体膜は、一般に、PZTに代表されるペロブスカイト結晶構造を有する無機系の酸化物強誘電体物質からなる。

【0003】しかし、酸化物強誘電体の形成には、通常、高温における酸素雰囲気下での熱処理が必要となる。このため、以下のような問題が発生する。1) 電極材料として、プラチナやイリジウムなどの貴金属を用いなければならないため、材料コストが増大する。2) アルミニウムやタングステンなどを配線材料とするLSIプロセスとの適合性が悪い。

【0004】また、酸化物強誘電体物質は、微細加工する際のドライエッチングで一般的に用いられるエッチングガスとの反応性が乏しい。このため、酸化物強誘電体は、微細な加工が困難である。

【0005】そこで、現在、強誘電体物質として、ポリフッ化ビニリデン系の有機強誘電体材料が提案されている。しかし、ポリフッ化ビニリデン系の有機強誘電体材料は、駆動電圧が高く、応答速度が遅いという問題を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸化物強誘電体材料やポリフッ化ビニリデン系の有機強誘電体材料でないものからなる、新規の強誘電体膜およびその製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、上記本発明に係る強誘電体膜を有する強誘電体キャパシタおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、上記本発明に係る強誘電体キャパシタを有する強誘電体強誘電体メモリ装置およびその製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、新規の機能性膜およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】(強誘電体膜) 本発明の強誘電体膜は、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有し、前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜を有する。

【0011】ここで、「ドナー」とは、アクセプターに電子を与えやすい物質をいう。つまり、「アクセプター」とは、ドナーから電子を受け取りやすい物質をいう。

【0012】本発明の強誘電体膜が強誘電性を示す理由は、後に詳述する。

【0013】また、自己組織化膜は、物質が規則的に配列し、緻密で厚さが均一である。このため、自己組織化膜からなるドナーを含む膜またはアクセプターを含む膜は、その分だけ、緻密でかつ厚さが均一となる。

【0014】本発明の強誘電体膜は、少なくとも次のいずれかの態様をとることができる。

【0015】(1) 前記ドナーを含む膜と、前記アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成されている態

様。

【0016】(2) 前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動する態様。

【0017】(3) 前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されている態様。

【0018】(4) 前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されている態様。

【0019】(5) 上記(3)または(4)の態様において、前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物である態様。

【0020】(強誘電体膜の製造方法)

(A) 本発明の第1の強誘電体膜の製造方法は、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する、強誘電体膜の製造方法であって、(a) 前記ドナーを含む膜を形成する工程、(b) 前記アクセプターを含む膜を形成する工程を含み、前記工程(a)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記ドナーを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む。

【0021】前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含むことができる。

【0022】前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されていることができる。

【0023】前記ドナーを含む膜の自己組織化膜は、その物質をインクジェット法により供給することにより形成されることができる。または、前記ドナーを含む膜の自己組織化膜は、その物質をミスト化して供給することにより形成されることができる。

【0024】(B) 本発明の第2の強誘電体膜の製造方法は、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する、強誘電体膜の製造方法であって、(a) 前記ドナーを含む膜を形成する工程、(b) 前記アクセプターを含む膜を形成する工程を含み、前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含む。

【0025】本発明の第1の強誘電体膜の製造方法は、前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地

の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されていることができる。

【0026】前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜は、その物質をインクジェット法により供給することにより形成されることができる。または、前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜は、その物質をミスト化して供給することにより形成されることができる。

【0027】前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物であることができる。

【0028】(強誘電体キャパシタ) 本発明の強誘電体キャパシタは、請求項1～6のいずれかに記載の強誘電体膜と、第1電極と、第2電極とを含み、前記強誘電体膜は、少なくとも、前記第1電極と前記第2電極との間において、設けられている。

【0029】(強誘電体キャパシタの製造方法) 本発明の強誘電体キャパシタの製造方法は、請求項7～16のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法を含む。

【0030】(強誘電体メモリ装置) 本発明の強誘電体メモリ装置は、請求項17に記載の強誘電体キャパシタを含む。

【0031】(強誘電体メモリ装置の製造方法) 本発明の強誘電体メモリ装置の製造方法は、請求項18に記載の強誘電体キャパシタの製造方法を含む。

【0032】(機能性膜)

(A) 本発明の第1の機能性膜は、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する。

【0033】前記機能性膜は、半導体膜、導電体膜、超伝導体膜または磁性体膜であることができる。

【0034】ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成されていることができる。

【0035】前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動することができる。

【0036】前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜を有する。自己組織化膜は、物質が規則的に配列し、緻密で厚さが均一である。このため、自己組織化膜からなるドナーを含む膜またはアクセプターを含む膜は、その分だけ、緻密でかつ厚さが均一となる。

【0037】前記ドナーを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されていることができる。

【0038】前記アクセプターを含む膜は、自己組織化膜を有し、前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されていることができる。

【0039】前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物であることができる。

【0040】(B) 本発明の第2の機能性膜は、請求項29～41のいずれかに記載の機能性膜の製造方法により製造された機能性膜である。

【0041】(機能性膜の製造方法)

(A) 本発明の第1の機能性膜の製造方法は、ドナーを含む膜を形成する工程(a)、およびアクセプターを含む膜を形成する工程(b)を含む。

【0042】前記機能性膜は、半導体膜、導電体膜、超伝導体膜または磁性体膜であることができる。

【0043】前記ドナーを含む膜と、前記アクセプターを含む膜とは、互いに接触して形成されることができる。

【0044】前記ドナーから前記アクセプターに電子が移動するとともに、正の電荷が、前記ドナーを含む膜から前記アクセプターを含む膜へ移動することができる。

【0045】前記工程(a)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記ドナーを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含むことができる。

【0046】前記工程(b)は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、前記アクセプターを含む膜の少なくとも一部を構成する自己組織化膜を形成する工程を含むことができる。

【0047】前記ドナーを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、ドナー分子が結合されていることができる。

【0048】前記アクセプターを含む膜の自己組織化膜の物質は、下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物であって、アクセプター分子が結合されていることができる。

【0049】前記下地の表面と化学結合し得る官能基を有する化合物は、シラン化合物、チオール化合物またはジスルフィド化合物であることができる。

【0050】(B) 本発明の第2の機能性膜の製造方法は、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜とを有する機能性膜の製造方法であって、前記ドナーを含む膜および前記アクセプターを含む膜の少なくとも一方の材料が優先的に堆積される表面物性を有する第1の領域と、前記第1の領域に比較して該材料が堆積され難い表面物性を有する第2の領域とを形成する工程(c)、および前記材料を付与し、前記第1の領域に、前記アクセプターを含む膜および前記ドナーを含む膜の少なくとも一方を選択的に形成する工程(d)、を含む。

【0051】本発明においては、第1の領域と第2の領域とを形成する工程を含む。この第1の領域は、アクセプターを含む膜および前記ドナーを含む膜の少なくとも一方の材料が、第2の領域に比較して、優先的に堆積さ

れる表面物性を有する。その結果、第1の領域に、その材料を選択的に形成することができる。したがって、アクセプターを含む膜および前記ドナーを含む膜の少なくとも一方を、エッチングする必要がないため、工程数の低減を図ることができる。また、アクセプターを含む膜および前記ドナーを含む膜の少なくとも一方を全面に形成する必要がないため、材料の消費を抑えることができ、材料の利用効率を高めることができる。

【0052】前記第1の領域および前記第2の領域は、下地の表面の物性を制御することにより形成されることができる。

【0053】前記第1の領域および前記第2の領域の一方は、表面修飾層が形成されて構成されることができる。

【0054】前記表面修飾層は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより、形成されることができる。

【0055】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0056】〔第1の実施の形態〕以下、本発明に係る強誘電体膜を有する強誘電体キャパシタを説明する。図1は、第1の実施の形態に係る強誘電体キャパシタを模式的に示す断面図である。

【0057】強誘電体キャパシタC100は、基体100の上に形成されている。強誘電体キャパシタC100は、下部電極（第1電極）20、強誘電体膜30および上部電極（第2電極）22が順次積層されて、構成されている。強誘電体膜30は、ドナーを含む膜32と、アクセプターを含む膜34とが順次積層されて構成されている。

【0058】ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34の少なくとも一方は、物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより形成された自己組織化膜からなる。具体的には、ドナーを含む膜32のみが自己組織化膜からなる態様であっても、アクセプターを含む膜34のみが自己組織化膜からなる態様であっても、ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34の双方が自己組織化膜からなる態様であってもよい。自己組織化膜は、単分子層または単分子層の累積層からなる。自己組織化膜を形成するための物質は、下地の表面に対して化学結合することができる官能基を有する化合物である。

【0059】ドナーを含む膜またはアクセプターを含む膜に適用される、自己組織化膜の厚さは、単分子層の累積数で制御でき、たとえば0.5～10nmである。自己組織化膜の膜質は、用いる分子の大きさや構造によって設計できる。

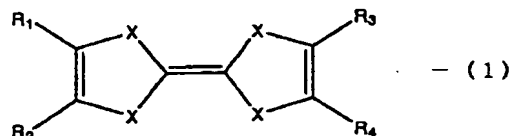
【0060】ドナーを含む膜に適用される、自己組織化膜の物質としては、下地の表面に化学結合できる官能基

を含む化合物であって、ドナーが結合されているものを挙げるることができる。ドナーとしては、たとえば、フルバレン骨格を有するドナー、メタロセン骨格を有するドナー、ドナー性金属錯体を挙げるることができる。

【0061】フルバレン骨格を有するドナーとしては、たとえば、下記一般式(1)で表される化合物を挙げるることができる。

【0062】

【化1】

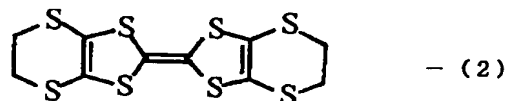


【0063】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、H、アルキル基、 $-SH$ または $-SR_m$ を表し、Xは、SまたはSeを表す。ここで、 R_m は、アルキル基を表す。

【0064】フルバレン骨格を有するドナーの具体例としては、1) R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がHであり、XがSである、テトラチアフルバレン(TTF)、2) R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が CH_3 であり、XがSeである、テトラメチルテトラセナフルバレン(TMTSF)、3) 下記式(2)で表される化合物のビスエチレンジチオテトラフルバレン(BEDT-TTF)を挙げるることができる。

【0065】

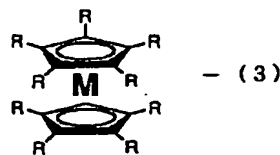
【化2】



【0066】メタロセン骨格を有するドナーとしては、たとえば、下記一般式(3)で表される化合物を挙げるることができる。

【0067】

【化3】

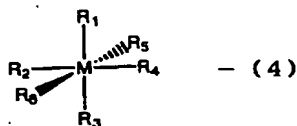


【0068】式(3)中、Rは、たとえばHまたは CH_3 を表し、MはたとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。なお、各Rは、相互に同じであっても、異なってもよい。

【0069】ドナー性金属錯体としては、たとえば、下記一般式(4)で表される化合物を挙げるることができる。

【0070】

【化4】

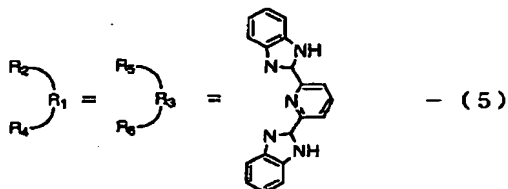


【0071】式中、Mは、たとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。

【0072】一般式(4)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子と、 R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子および R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0073】

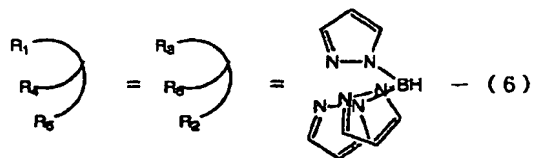
【化5】



【0074】または、一般式(4)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子と、 R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子および R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0075】

【化6】

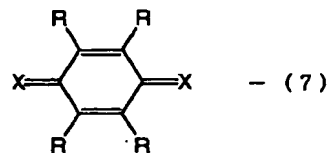


【0076】アクセプターを含む膜34に適用される、自己組織化膜の物質としては、下地の表面に化学結合できる官能基を含む化合物であって、アクセプターが結合されているものを挙げることができる。アクセプターとしては、たとえば、キノン骨格を有するアクセプター、フラレン系化合物、アクセプター性金属錯体を挙げることができる。

【0077】キノン骨格を有するアクセプターとしては、たとえば、下記一般式(7)により表される化合物を挙げることができる。

【0078】

【化7】



【0079】一般式(7)において、RはたとえばH、F、ClまたはBrを表し、XはたとえばO、N(CN)またはC(CN)₂を表す。

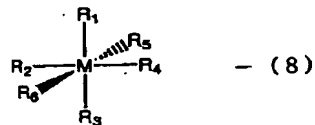
【0080】キノン骨格を有するアクセプターとしては、より具体的には、1) RがHであり、XがC(CN)₂である、テトラシアノキノンジメタン(TCNQ)、2) RがClであり、XがOである、クロラニルを挙げることができる。

【0081】フラレン系化合物としては、たとえば、C₆₀、C₇₀、C₈₂、C₉₀、カーボンナノチューブを挙げることができる。

【0082】アクセプター性金属錯体としては、たとえば、下記一般式(8)により表される化合物を挙げることができる。

【0083】

【化8】

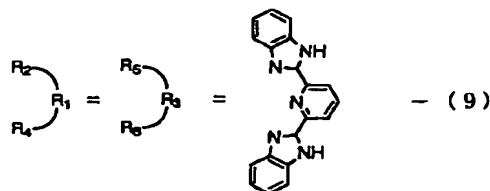


【0084】式中、Mは、たとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。

【0085】一般式(8)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子と、 R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子および R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0086】

【化9】



【0087】または、一般式(8)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子と、 R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子および R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(10)で表される化合物を挙げることができる。

【0106】次に、図4（b）に示すように、基体10

0および第1電極20の上に、自己組織化膜からなる、ドナーを含む膜32を形成する。ここで、自己組織化膜は、下地の表面と化学結合ができる物質を供給し、自発的に集合させて、下地に化学吸着させることにより形成された膜である。ドナーを含む膜に適用できる、自己組織化膜の物質は、第1の実施の形態で示した物質を適用することができる。このようにしてドナーを含む膜が自己組織化膜からなることで、原料物質の自己組織能によって強固なドナーを含む膜を形成することができる。自己組織化膜は、その原料物質を溶液状態にし、これに第1電極20が形成された基体を浸漬することで形成することができる。または、自己組織化膜の原料物質が気化しやすい場合には、この原料物質と基体100をチャンバ内に放置することで、自己組織化膜を形成することができる。ドナーを含む膜32の厚さは、たとえば0.5〜10nm、好ましくは1〜5nmである。

【0107】次に、図5(a)に示すように、ドナーを含む膜32をパターンニングする。ドナーを含む膜32のパターンニングは、たとえば光(たとえば400nm以下の波長の光)を当てること、ドナーを含む膜32を構成する分子が分解反応を起こして除去される場合には、図6に示すように、所定領域のみ光を照射して、その部分のドナーを含む膜32を除去してもよい。このような光によるパターンニングは、リソグラフィで行われるマスク露光を適用することができる。あるいは、マスクを使用せずに、レーザ、電子線、または、イオンビームなどによって直接的にドナーを含む膜をパターンニングすることができる。

【0108】次に、アクセプターを含む膜34を形成する。アクセプターを含む膜34は、たとえば、スピコート法、蒸着法により形成されることができる。スピコート法により、アクセプターを含む膜34を形成する場合には、溶媒に溶かされた高分子にアクセプターを分散させたものをスピコートすることにより、アクセプターを含む膜34を形成することができる。この高分子としては、ポリメチルメタクリレート(poly(methyl methacrylate))、ポリカーボネート(poly carbonate)、ポリアルボネート(poly(carbonate))、ポリジアリフタレート(poly(diallylphthalate))、ポリチオフェン(poly(thiophene))、ポリカルバゾール(poly(carbazole))、およびこれらの誘導体を挙げることができる。アクセプターを含む膜34の厚さは、たとえば1nm〜1000nm、好ましくは10〜100nmである。

【0109】次に、アクセプターを含む膜34の上に、第2電極22を形成する。第2電極22の形成方法および材質は、第1電極20と同様のものをとることができる。第2電極22の厚さは、たとえば10〜400nmである。

【0110】次に、第2の電極22の上に、所定のパターンを有するレジスト層R1を形成する。次に、レジ

スト層R1をマスクとして、第2電極22およびアクセプターを含む膜34をエッチングすることにより、所定のパターンを有する強誘電体膜30が形成されると同時に、図1に示すような強誘電体キャパシタC100が形成される。

【0111】(変形例)

(1) アクセプターを含む膜34は、自己組織化膜から構成させてもよい。アクセプターを含む膜34に適用される、自己組織化膜の物質は、第1の実施の形態で示したものを適用することができる。

【0112】(2) 上記の実施の形態においては、ドナーを含む膜32を形成した後、アクセプターを含む膜34を形成した。しかし、これに限定されず、アクセプターを含む膜を形成した後、ドナーを含む膜を形成してもよい。この場合、アクセプターを含む膜は、自己組織化膜により構成されるのが好ましい。

【0113】この変形例(2)において、アクセプターを含む膜34が自己組織化膜からなる場合には、ドナーを含む膜の形成方法は、たとえば、スピコート法、蒸着法により形成されることができる。スピコート法により、ドナーを含む膜32を形成する場合には、溶媒に溶かされた高分子にドナーを分散させたものをスピコートすることにより、ドナーを含む膜32を形成することができる。この高分子としては、上記の実施の形態に係るアクセプターを含む膜の形成方法で説明したものを適用できる。

【0114】(3) 上記の実施の形態において、ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34の積層膜において、下層を自己組織化膜により構成し、上層を他の方法により得られた膜により構成した。しかし、これに限定されず、図7に示すように、下層を他の方法により得られた膜により構成し、上層を自己組織化膜により構成させてもよい。

【0115】[第3の実施の形態] 本発明の強誘電体メモリ装置は、上記強誘電体キャパシタC100を含んで形成され、以下に示す各種の態様を取りうる。また、本発明に係る強誘電体キャパシタの製造方法は、以下の強誘電体メモリ装置を製造する際に適用できる。

【0116】(第1の強誘電体メモリ装置) 図8は、第1の強誘電体メモリ装置1000を模式的に示す断面図である。この強誘電メモリ装置1000は、強誘電体メモリ装置の制御を行うトランジスタ形成領域を有する。このトランジスタ形成領域が第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

【0117】基体100は、半導体基板10にトランジスタ12を有する。トランジスタ12は、公知の構成を適用でき、薄膜トランジスタ(TFT)、あるいはMOSFETを用いることができる。図示の例ではMOSFETを用いており、トランジスタ12は、ドレインおよびソース14、16と、ゲート電極18とを有する。ド

レインおよびソースの一方14には電極15が形成され、ドレインおよびソースの他方16にはプラグ電極26が形成されている。プラグ電極26は、必要に応じてバリア層を介して強誘電体キャパシタC100の第1電極20に接続されている。そして、各メモリセルは、L1OCOSあるいはトレンチアイソレーションなどの素子分離領域17によって分離されている。トランジスタ12などが形成された半導体基板10上には、酸化シリコンなどの絶縁物からなる層間絶縁膜19が形成されている。

【0118】以上の構成において、強誘電体キャパシタC100より下の構造体が基体100であるトランジスタ形成領域を構成している。このトランジスタ形成領域は、具体的には、半導体基板10に形成されたトランジスタ12、電極15、26、層間絶縁層19などを有する構造体からなる。このような基体100上に、第1電極20、本発明に係る強誘電体膜30および第2電極22が積層された強誘電体キャパシタC100が形成されている。強誘電体膜30は、図8の例では、ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34が順次積層されて構成されている。

【0119】この強誘電体メモリ装置1000は、DRAMセルと同様に、蓄積容量に情報としての電荷をため込む構造を有する。すなわち、メモリセルは、図9および図10に示すように、トランジスタと強誘電体キャパシタにより構成される。

【0120】図9は、メモリセルが1つのトランジスタ12と1つの強誘電体キャパシタC100とを有する、いわゆる1T1Cセル方式を示す。このメモリセルは、ワード線WLとビット線BLとの交点に位置し、強誘電体キャパシタC100の一端は、ビット線BLとの接続をオン・オフするトランジスタ12を介してビット線に接続される。また、強誘電体キャパシタC100の他端は、プレート線PLと接続されている。そして、トランジスタ12のゲートはワード線WLに接続されている。ビット線BLは、信号電荷を増幅するセンスアンプ200に接続されている。

【0121】以下に、1T1Cセルにおける動作の例を簡単に説明する。

【0122】読み出し動作においては、ビット線BLを0Vに固定した後、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオンする。その後、プレート線PLを0Vから電源電圧 V_{cc} 程度まで印加することにより、強誘電体キャパシタC100に記憶した情報に対応した分極電荷量がビット線BLに伝達される。この分極電荷量によって生じた微小電位変化を差動式センスアンプ200で増幅することにより、記憶情報を V_{cc} または0Vの2つの情報として読み出すことができる。

【0123】書き込み動作においては、ワード線WLに電圧を印加し、トランジスタ12をオン状態にした後、

ビット線BL—プレート線PL間に電圧を印加し、強誘電体キャパシタC100の分極状態を変更し決定する。

【0124】図10は、2つのトランジスタ12と2つの強誘電体キャパシタC100とを有する、いわゆる2T2Cセルを示す図である。この2T2Cセルは、前述した1T1Cセルを2個組み合わせ、相補型の情報を保持する構造を有する。すなわち、2T2Cセルでは、センスアンプ200への2つの差動入力として、相補型にデータを書き込んだ2つのメモリセルから相補信号を入力し、データを検出する。このため、2T2Cセル内の2つの強誘電体キャパシタC100、C100は同じ回数の書き込みが行われるため、強誘電体キャパシタC100の強誘電体膜の劣化状態が等しくなり、安定な動作が可能となる。

【0125】(第2の強誘電体メモリ装置) 図11および図12は、MISTランジスタ型メモリセルを有する強誘電体メモリ装置2000を示す。この強誘電体メモリ装置2000は、ゲート絶縁層13に強誘電体キャパシタC100を直接接続する構造を有する。具体的には、半導体基板10にソースおよびドレイン14、16が形成され、さらに、ゲート絶縁層13上には、フローティングゲート電極(第1電極)20、本発明に係る強誘電体膜30およびゲート電極(第2電極)22が積層された強誘電体キャパシタC100が接続されている。強誘電体膜30は、図11の例においては、ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34が積層されて構成されている。この強誘電体メモリ装置2000においては、半導体基板10、ソース、ドレイン14、16およびゲート絶縁層13が、第1の実施の形態で述べた基体100に相当する。

【0126】また、この強誘電体メモリ装置2000は、図12に示すように、ワード線WLは各セルのゲート電極22に接続され、ドレインはビット線BLに接続されている。この強誘電体メモリ装置においては、データの書き込み動作は、選択するセルのワード線WLとウェル(ソース)間に電界を印加することによって行われる。また、読み出し動作は、選択セルに対応するワード線WLを選択し、選択セルのビット線BLに接続したセンスアンプ200によって各トランジスタを流れる電流量を検出することで行われる。

【0127】(第3の強誘電体メモリ装置) 図13は、第3の強誘電体メモリ装置を模式的に示す図であり、図14は、メモリセルアレイの一部を拡大して示す平面図であり、図15は、図13のA-A線に沿った断面図である。平面図において、()内の数字は最上層より下の層を示す。

【0128】この例の強誘電体メモリ装置3000は、図13に示すように、メモリセル120が単純マトリクス状に配列されたメモリセルアレイ100Aと、メモリセル(強誘電体キャパシタC100)120に対して選

択的に情報の書き込みもしくは読み出しを行うための各種回路、例えば、第1信号電極(第1電極)20を選択的に制御するための第1駆動回路150と、第2信号電極(第2電極)22を選択的に制御するための第2駆動回路152と、センスアンプなどの信号検出回路(図示せず)とを含む。

【0129】メモリセルアレイ100Aは、行選択のための第1信号電極(ワード線)20と、列選択のための第2信号電極(ビット線)22とが直交するように配列されている。すなわち、X方向に沿って第1信号電極20が所定ピッチで配列され、X方向と直交するY方向に沿って第2信号電極22が所定ピッチで配列されている。なお、信号電極は、上記の逆でもよく、第1信号電極がビット線、第2信号電極がワード線でもよい。

【0130】本実施の形態に係るメモリセルアレイ100Aは、図14および図15に示すように、絶縁性の基体100上に、第1信号電極20、本発明に係る強誘電体膜30および第2信号電極22が積層され、第1信号電極20、強誘電体層30および第2信号電極22によって強誘電体キャパシタ120が構成される。すなわち、第1信号電極20と第2信号電極22との交差領域において、それぞれ強誘電体キャパシタ120からなるメモリセルが構成されている。強誘電体膜30は、図15の例においては、ドナーを含む膜32およびアクセプターを含む膜34が順次積層されて構成されている。

【0131】また、強誘電体膜30と第2信号電極22とからなる積層体の相互には、基体100および第1信号電極20の露出面を覆うように、誘電体層38が形成されている。この誘電体層38は、強誘電体膜30に比べて小さい誘電率を有することが望ましい。このように強誘電体膜30および第2信号電極22からなる積層体の相互間に、強誘電体膜30より誘電率の小さい誘電体層38を介在させることにより、第1、第2信号電極20、22の浮遊容量を小さくすることができる。その結果、強誘電体メモリ装置3000における書き込みおよび読み出しの動作をより高速に行うことが可能となる。

【0132】次に、強誘電体メモリ装置3000における書き込み、読み出し動作の一例について述べる。

【0133】まず、読み出し動作においては、選択セルのキャパシタに読み出し電圧「 V_0 」が印加される。これは、同時に「0」の書き込み動作を兼ねている。このとき、選択されたビット線を流れる電流またはビット線をハイインピーダンスにしたときの電位をセンスアンプにて読み出す。さらにこのとき、非選択セルのキャパシタには、読み出し時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0134】書き込み動作においては、「1」の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに「 $-V_0$ 」の電圧が印加される。「0」の書き込みの場合は、選択セルのキャパシタに、該選択セルの分極を反転させない電圧が

印加され、読み出し動作時に書き込まれた「0」状態を保持する。このとき、非選択セルのキャパシタには、書き込み時のクロストークを防ぐため、所定の電圧が印加される。

【0135】以上、蓄積容量型、MISTランジスタ型および単純マトリクス型の強誘電体メモリ装置の例について述べたが、本発明の強誘電体メモリ装置はこれらに限定されず、他のタイプのメモリランジスタにも適用できる。要するに、本発明の強誘電体メモリ装置は、少なくとも第1電極と強誘電体膜とが積層された構造を有するものに適用できる。

【0136】[実験例]ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜との積層膜が、強誘電体膜として機能することができかどうか調べた。

【0137】試験体(キャパシタ)は、次の構成とした。ガラス基板の上に、下部電極として透明電極(ITO:インジウムスズ酸化物)を形成した。下部電極の上にドナーを含む膜を形成し、ドナーを含む膜の上にアクセプターを含む膜を形成した。アクセプターを含む膜の上に、上部電極を形成した。

【0138】ドナーを含む膜は、ドナーを高分子に分散した材料から構成した。ドナーはジメチルフェナジンとし、高分子はポリビスフェノールカーボネートとした。なお、ドナーを含む膜は、ジメチルフェナジンおよびポリビスフェノールカーボネートをクロロホルムに溶かしたものを、スピンコートして形成された。アクセプターは、フラーレンとした。

【0139】アクセプターを含む膜は、フラーレンを真空蒸着して形成された。上部電極は金からなり、蒸着法により形成した。

【0140】図17に、この試験体(キャパシタ)の分極と、電圧との関係を表すグラフを示す。図17に示すように、電圧の上げ下げに対して、ヒステリシスループが観測された。このことは、ドナーを含む膜と、アクセプターを含む膜との積層膜が、強誘電性を示すことを示す。すなわち、このキャパシタが強誘電体メモリとして応用できることを示している。

【0141】[第4の実施の形態]以下、実施の形態に係る機能性膜について説明する。図18は、実施の形態に係る機能性膜を模式的に示す断面図である。

【0142】機能性膜210は、ドナーを含む膜212と、アクセプターを含む膜214を有する。図示の例では、ドナーを含む膜212の上に、アクセプターを含む膜214が形成されているが、アクセプターを含む膜の上に、ドナーを含む膜を形成してもよい。

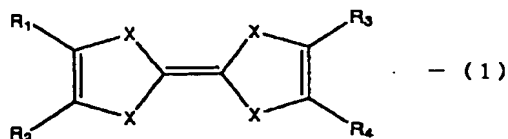
【0143】ドナーを含む膜212は、ドナーを高分子中に分散させた材料からなってもよいし、または、ドナーのみから構成されることもできる。ドナーとしては、たとえば、フルバレン骨格を有するドナー、メタロセン骨格を有するドナー、ドナー性金属錯体を挙げるものが

できる。

【0144】フルバレン骨格を有するドナーとしては、たとえば、下記一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【0145】

【化1】

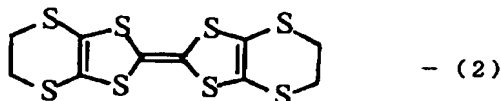


【0146】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、H、アルキル基、 $-SH$ または $-SR_m$ を表し、Xは、SまたはSeを表す。ここで、 R_m は、アルキル基を表す。

【0147】フルバレン骨格を有するドナーの具体例としては、1) R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 がHであり、XがSである、テトラチアフルバレン(TTF)、2) R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が CH_3 であり、XがSである、テトラメチルテトラセナフルバレン(TMTSF)、3) 下記式(2)で表される化合物のビスエチレンジチオテトラフルバレン(BEDT-TTF)を挙げることができる。

【0148】

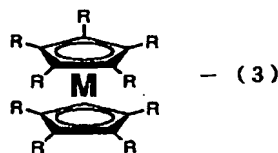
【化2】



【0149】メタロセン骨格を有するドナーとしては、たとえば、下記一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

【0150】

【化3】

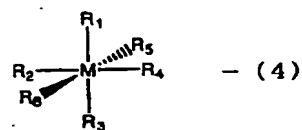


【0151】式(3)中、Rは、たとえばHまたは CH_3 を表し、MはたとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。なお、各Rは、相互に同じであっても、異なってもよい。

【0152】ドナー性金属錯体としては、たとえば、下記一般式(4)で表される化合物を挙げることができる。

【0153】

【化4】

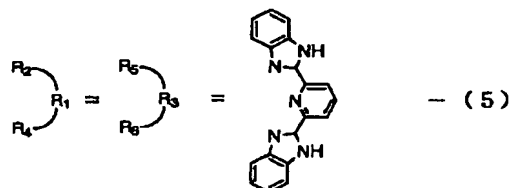


【0154】式中、Mは、たとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。

【0155】一般式(4)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子と、 R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_2 および R_4 の配位位置を占める3座配位子および R_3 、 R_5 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0156】

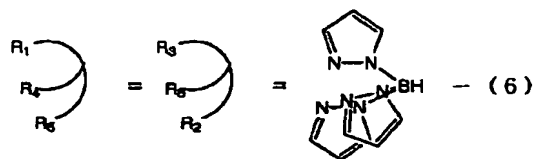
【化5】



【0157】または、一般式(4)において、錯体の配位子は、 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子と、 R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子とであることができる。 R_1 、 R_4 および R_5 の配位位置を占める3座配位子および R_2 、 R_3 および R_6 の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(6)で表される化合物を挙げることができる。

【0158】

【化6】

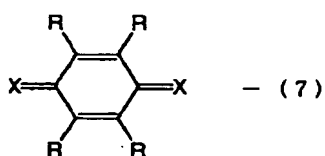


【0159】アクセプターを含む膜214は、アクセプターを高分子中に分散させた材料からなってもよいし、または、アクセプターのみから構成されることもできる。アクセプターとしては、たとえば、キノン骨格を有するアクセプター、フラレーン系化合物、アクセプター性金属錯体を挙げることができる。

【0160】キノン骨格を有するアクセプターとしては、たとえば、下記一般式(7)により表される化合物を挙げることができる。

【0161】

【化7】



【0162】一般式(7)において、RはたとえばH、F、ClまたはBrを表し、XはたとえばO、N(CN)またはC(CN)₂を表す。

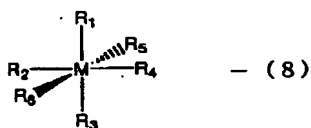
【0163】キノン骨格を有するアクセプターとしては、より具体的には、1) RがHであり、XがC(CN)₂である、テトラシアノキノンジメタン(TCNQ)、2) RがClであり、XがOである、クロラニルを挙げることができる。

【0164】フラーレン系化合物としては、たとえば、C₆₀、C₇₀、C₈₂、C₉₀、カーボンナノチューブを挙げることができる。

【0165】アクセプター性金属錯体としては、たとえば、下記一般式(8)により表される化合物を挙げることができる。

【0166】

【化8】

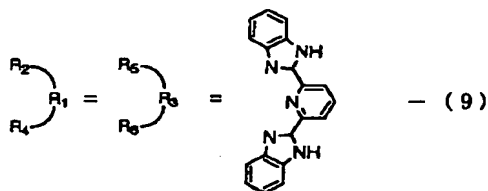


【0167】式中、Mは、たとえばFe、Co、Ni、Mn、Cr、RuまたはSmを表す。

【0168】一般式(8)において、錯体の配位子は、R₁、R₂およびR₄の配位位置を占める3座配位子と、R₃、R₅およびR₆の配位位置を占める3座配位子とであることができる。R₁、R₂およびR₄の配位位置を占める3座配位子およびR₃、R₅およびR₆の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0169】

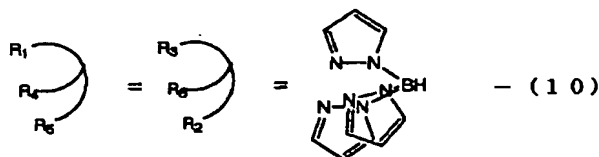
【化9】



【0170】または、一般式(8)において、錯体の配位子は、R₁、R₄およびR₅の配位位置を占める3座配位子と、R₂、R₃およびR₆の配位位置を占める3座配位子とであることができる。R₁、R₄およびR₅の配位位置を占める3座配位子およびR₂、R₃およびR₆の配位位置を占める3座配位子は、たとえば下記式(10)で表される化合物を挙げることができる。

【0171】

【化10】



【0172】この機能性膜は、たとえば、半導体膜、導電体膜、超伝導体膜または磁性体膜として機能させることができる。

【0173】(変形例)

(1) ドナーを含む膜212は、自己組織化膜から構成されることができる。ドナーを含む膜212に適用できる、自己組織化膜の物質としては、下地の表面に化学結合できる官能基を含む化合物であって、ドナーが結合されているものを挙げることができる。ドナーを含む膜212に適用できる、自己組織化膜の物質としては、具体的には、第1の実施の形態で述べたドナーを含む膜に適用される、自己組織化膜の物質の具体例を挙げることができる。

【0174】(2) アクセプターを含む膜214は、自己組織化膜から構成されることができる。アクセプターを含む膜214に適用できる、自己組織化膜の物質としては、下地の表面に化学結合できる官能基を含む化合物であって、アクセプターが結合されているものを挙げることができる。アクセプターを含む膜214に適用できる、自己組織化膜の物質としては、具体的には、第1の実施の形態で述べたアクセプターを含む膜に適用される、自己組織化膜の物質の具体例を挙げることができる。

【0175】(3) 図19に示すように、ドナーを含む膜212と、アクセプターを含む膜214とが、同一の基体200上に形成されていてもよい。

【0176】(4) 図20に示すように、ドナーを含む膜212とアクセプターを含む膜214との対が、複数有していてもよい。すなわち、ドナーを含む膜212とアクセプターを含む膜214とが交互に積層されていてもよい。

【0177】[第5の実施の形態] 以下、実施の形態に係る機能性膜の製造方法について説明する。図21は、第2の実施の形態に係る機能成膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【0178】まず、図21に示すように、基体100の上に、機能性膜210を形成する。具体的には、機能性膜210は、次のようにして形成することができる。

【0179】まず、基体200の上に、ドナーを含む膜212を形成する。ドナーを含む膜212は、たとえば、スピンコート法、蒸着法により形成されることができる。スピンコート法により、ドナーを含む膜212を

形成する場合には、溶媒に溶かされた高分子にドナーを分散させたものをスピコートすることにより、ドナーを含む膜 212 を形成することができる。この高分子としては、ポリメチルメタクリレート (poly(methylmethacrylate))、ポリカーボネート (poly carbonate)、ポリアルボネート (poly(arbonate))、ポリジアリルフタレート (poly(diallylphthalate))、ポリチオフェン (poly(thiophene))、ポリカルバゾール (poly(carbazole))、およびこれらの誘導体を挙げることができる。

【0180】次に、ドナーを含む膜 212 の上に、アクセプターを含む膜 214 を形成する。こうして、ドナーを含む膜 212 とアクセプターを含む膜 214 とからなる機能性膜 210 が形成される。アクセプターを含む膜 214 は、たとえばスピコート法、蒸着法により形成されることができる。スピコート法により、アクセプターを含む膜 212 を形成する場合には、溶媒に溶かされた高分子にアクセプターを分散させたものをスピコートすることにより、アクセプターを含む膜 214 を形成することができる。この高分子としては、ドナーを含む膜 212 において説明したものを適用することができる。

【0181】次に、アクセプターを含む膜の上に、所定のパターンを有するレジスト層 R1 を形成する。次に、レジスト層 R1 をマスクとして、機能性膜 210 をエッチングして、機能性膜 210 をパターンニングする。このエッチングは、公知の方法を用いることができ、たとえば、ドライエッチング、ウエットエッチングである。

【0182】(変形例) 実施の形態に係る強誘電体メモリの製造方法は、次の変形が可能である。

【0183】(1) 図 22 に示すように、基体の所定領域 200 の上に、インクジェット法により、インクジェットヘッド 500 からドナー材料 212a を供給して、所定のパターンでドナーを含む膜 212 を形成することができる。

【0184】また、アクセプターを含む膜 214 も同様にして形成することができる。

【0185】(2) 所定のパターンを有するドナーを含む膜 212 は、次のようにして、形成することができる。図 23 に示すように、ドナーおよび感光剤を含む材料からなる膜 212b を全面に形成する。次に、その膜の所定領域を露光し、露光した部分を変質させる。次に、その変質した部分をリンスにより選択的に除去し、所定のパターンを有するドナーを含む膜 212 を形成することができる。

【0186】上記の場合、露光した部分のみをリンスにより選択的に除去する態様であったが、これとは逆に、露光されなかった部分のみをリンスにより選択的に除去して、露光した部分を残す態様であってもよい。

【0187】また、アクセプターを含む膜 214 も同様にして、パターンニングすることができる。

【0188】(3) 上記の実施の形態においては、ドナーを含む膜 212 の上に、アクセプターを含む膜 214 を形成した。しかし、これに限定されず、アクセプターを含む膜の上に、ドナーを含む膜を形成してもよい。

【0189】(4) ドナーを含む膜 212 は、自己組織化膜から構成されることができる。ドナーを含む膜 212 に適用される、自己組織化膜の物質としては、第 4 の実施の形態の変形例 (1) で示したものを挙げることができる。自己組織化膜は、その原料物質を溶液状態にし、これに基体を浸漬することで形成することができる。または、自己組織化膜の原料物質が気化しやすい場合には、この原料物質と基体 100 をチャンバ内に放置することで、自己組織化膜を形成することができる。

【0190】また、アクセプターを含む膜 214 も、ドナーを含む膜 212 と同様に、自己組織化膜から構成されることができる。アクセプターを含む膜 214 に適用される、自己組織化膜の物質としては、第 4 の実施の形態の変形例 (2) で示したものを挙げることができる。

【0191】自己組織化膜は、単分子層または単分子層の累積層からなることができる。

【0192】また、自己組織化膜のパターニングは、たとえば光 (たとえば 400 nm 以下の波長の光) を当てることで、自己組織膜を構成する分子が分解反応を起こして除去される場合には、所定領域のみ光を照射して、その部分の自己組織化膜を除去してもよい。このような光によるパターニングは、リソグラフィで行われるマスク露光を適用することができる。あるいは、マスクを使用せずに、レーザ、電子線、または、イオンビームなどによって直接的にドナーを含む膜をパターニングすることができる。

【0193】[第 6 の実施の形態] 以下、実施の形態に係る機能性膜の製造方法について説明する。図 24 は、実施の形態に係る機能性膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【0194】まず、図 24 (b) に示すように、基体 200 の上に、ドナーを含む膜 212 およびアクセプターを含む膜 214 の材料が優先的に堆積され易い第 1 の領域 250 と、第 1 の領域 250 に比べてその材料が堆積され難い第 2 の領域 252 とを形成する。具体的には、下地の表面の物性を制御することにより、第 1 の領域 250 と、第 2 の領域 252 とを形成することができる。つまり、第 1 の領域 250 は、その材料が堆積され易い表面物性を有し、第 2 の領域 252 はその材料が堆積され難い表面物性を有する。これにより、第 1 の領域 250 と第 2 の領域 252 との表面物性の差を利用して、選択的にドナーを含む膜 212 およびアクセプターを含む膜 214 が選択的に形成される。制御され得る下地の表面の物性としては、たとえば、表面自由エネルギー、静電エネルギー、磁気エネルギー、水素結合エネルギーを挙げることができる。

【0195】第1の領域250および第2の領域252は、たとえば次のようにして形成される。図24(a)および図25(b)を参照しながら説明する。

【0196】図24(a)に示すように、基体100の上に、表面修飾層240を形成する。表面修飾層240は、表面修飾層240が形成された下地の上において、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214の材料が堆積され難くするような性質を有する。表面修飾層240の厚さは、たとえば0.5~100nmであり、好ましくは1~10nmである。

【0197】表面修飾層240は、CVD等の気相成長法により形成してもよいし、スピコート法やディップ法などの液相を用いた方法によって形成してもよい。液相を用いた方法により表面修飾層240を形成する場合には、液体又は溶媒に溶かした物質を使用することができる。表面修飾層240の材料は、シラン化合物、チオール化合物およびジスルフィド化合物のうちから選択される少なくとも1種であることができる。

【0198】シラン化合物の具体例としては、シランカップリング剤(有機ケイ素化合物)を挙げることができる。シランカップリング剤とは、 $R^2_n Si X_{4-n}$ (n は自然数、 R^2 はH、アルキル基等の置換可能な炭化水素基)で表される化合物であり、 X は $-OR^3$ 、 $-COOH$ 、 $-OOCR^3$ 、 $-NH_3-n R^3_n$ 、 $-OCN$ 、ハロゲン等である(R^3 はアルキル基等の置換可能な炭化水素基)。

【0199】チオール化合物とは、メルカプト基($-SH$)を持つ有機化合物(R^1-SH ; R^1 はアルキル基等の置換可能な炭化水素基)の総称をいう。表面修飾層240を液相で形成する場合には、その溶液は、このようなチオール化合物を、例えば、ジクロロメタン、トリクロロメタン等の有機溶剤に溶かして0.1~10mM程度の溶液であることができる。

【0200】上記のシランカップリング剤およびチオール化合物の中で、特に R^1 や R^3 が $C_n F_{2n+1} C_m H_{2m}$ (n, m は自然数)であるようなフッ素原子を有する化合物は表面自由エネルギーが高くなり、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214の材料との親和性が小さくなるため、好適に用いられる。

【0201】また、表面修飾層240を、自己組織化膜(自己集積化膜)により構成させてもよい。ここで、自己組織化膜とは、下地の構成物質と化学結合ができる、自己組織化膜の原料物質を供給することにより、その物質を自発的に集合させ、化学吸着させることにより得られる膜である。たとえば、原料物質を溶液状態にし、基体200を浸漬することにより自己組織化膜を形成することができる。または、自己組織化膜の原料物質が気化しやすい場合には、この原料物質と基体200をチャンバ内に放置することで、自己組織化膜を形成することができる。

【0202】次に、図24(b)に示すように、表面修飾層240をパターニングする。こうして、表面修飾層240が除去された領域において第1の領域250が形成され、表面修飾層240が形成されている領域において第2の領域252が形成される。

【0203】表面修飾層240のパターニングは、たとえば次のようにして行うことができる。たとえば、光(たとえば400nm以下の波長の光)を当てることで、表面修飾層240を構成する分子が分解反応を起こして除去される場合には、所定領域のみ光を照射して、その部分の表面修飾層240を除去してもよい。このような光によるパターニングは、リソグラフィで行われるマスク露光を適用することができる。あるいは、マスクを使用せずに、レーザー、電子線、または、イオンビームなどによって直接的に表面修飾層240をパターニングすることができる。

【0204】次に、図24(c)に示すように、第1の領域250において、ドナーを含む膜212を選択的に形成する。ここで、ドナーを含む膜212が第1の領域250に選択的に形成されるのは、第2の領域252には表面修飾層240が形成されているため、ドナーを含む膜212の材料が、第2の領域252に比べて第1の領域250に優先的に堆積されるからである。ドナーを含む膜212の材料の供給方法としては、たとえばインクジェット法で選択的に供与する方法、または、その材料の溶液を超音波などによりミスト化して第1の領域250に選択的に供給するミストデポジション法を採用することもできる。

【0205】次に、ドナーを含む膜212の上に、アクセプターを含む膜214を選択的に形成し、ドナーを含む膜212とアクセプターを含む膜214とを有する機能性膜210を形成する。具体的には、アクセプターを含む膜214の材料を供給することにより、第1の領域250に選択的にアクセプターを含む膜214が形成される。ここで、アクセプターを含む膜214が第1の領域250に選択的に形成されるのは、第2の領域252には表面修飾層240が形成されているため、アクセプターを含む膜214の材料が、第2の領域252に比べて第1の領域250に優先的に堆積されるからである。アクセプターを含む膜212の材料の供給方法としては、たとえばインクジェット法で選択的に供与する方法、または、その材料の溶液を超音波などによりミスト化して第1の領域250に選択的に供給するミストデポジション法を採用することもできる。

【0206】次に、必要に応じて、表面修飾層240を除去する。表面修飾層240の除去方法は、たとえば、表面修飾層240のパターニング工程で説明した方法で行うことができる。

【0207】以下、実施の形態の作用効果を説明する。

【0208】本実施の形態においては、第1の領域25

0と第2の領域252とを形成し、第1の領域250において、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214を、選択的に形成している。したがって、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214をパターニングするための、エッチング工程が不要であり、プロセス数の低減を図ることができる。

【0209】また、本実施の形態においては、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214を全面に形成する必要がない。このため、材料の消費を抑えることができ、材料の利用効率を高めることができる。

【0210】(変形例)上記実施の形態は、次の変形が可能である。

【0211】(1)図25に示すように、第1の領域250において表面修飾層242を形成してもよい。この場合、表面修飾層242は、基体200の表面に比べて、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214の材料に対して親和性を有する材質からなる。したがって、この材質からなる表面修飾層242を形成することによって、ドナーを含む膜212およびアクセプターを含む膜214を選択的に、表面修飾層242の上に形成することができる。

【0212】(2)上記の実施の形態においては、ドナーを含む膜とアクセプターを含む膜とを選択的に形成した。しかし、これに限定されず、ドナーを含む膜およびアクセプターを含む膜のいずれか一方のみを、選択的に形成してもよい。

【0213】本発明は、上記の実施の形態に限定されず、本発明の要旨を超えない範囲で種々の変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係る強誘電体キャパシタを模式的に示す断面図である。

【図2】第1の実施の形態に係る強誘電体キャパシタの変形例を模式的に示す断面図である。

【図3】第1の実施の形態に係る強誘電体キャパシタの変形例を模式的に示す断面図である。

【図4】実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造工程を模式的に示す断面図である。

【図5】実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造工程を模式的に示す断面図である。

【図6】自己組織化膜のパターニング方法を説明するための図である。

【図7】実施の形態に係る強誘電体キャパシタの製造工程の変形例を模式的に示す断面図である。

【図8】本発明にかかる強誘電体メモリ装置が適用された蓄積容量型の強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

【図9】図7に示す強誘電体メモリ装置を適用した1T1C方式のメモリセルを示す図である。

【図10】図7に示す強誘電体メモリ装置を適用した2

T2C方式のメモリセルを示す図である。

【図11】本発明にかかる強誘電体メモリ装置が適用されたMISトランジスタ型の強誘電体メモリ装置を模式的に示す断面図である。

【図12】図11に示す強誘電体メモリ装置を適用したメモリセルを示す図である。

【図13】本発明にかかる強誘電体メモリ装置が適用された、メモリセルが単純マトリクス状に配列された強誘電体メモリ装置を模式的に示す図である。

【図14】図13に示す強誘電体メモリ装置のメモリセルアレイを示す平面図である。

【図15】図14のA-A線に沿った部分を模式的に示す断面図である。

【図16】ドナーを含む膜とアクセプターを含む膜との積層膜において、強誘電性が示される原理を説明するための模式図である。

【図17】試験体(キャパシタ)の分極と、電圧との関係を表すグラフを示す。

【図18】実施の形態に係る機能性膜を模式的に示す断面図である。

【図19】実施の形態に係る機能性膜の変形例を模式的に示す断面図である。

【図20】実施の形態に係る機能性膜の変形例を模式的に示す断面図である。

【図21】第5の実施の形態に係る機能性膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図22】実施の形態に係る機能性膜の製造工程の変形例を模式的に示す断面図である。

【図23】第5の実施の形態に係る機能性膜の製造工程の変形例を模式的に示す断面図である。

【図24】第6の実施の形態に係る機能性膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図25】第6の実施の形態に係る機能性膜の変形例の製造工程を模式的に示す断面図である。

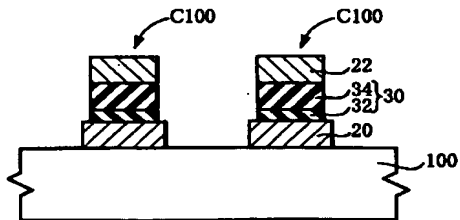
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 12 トランジスタ
- 14, 16 ソース/ドレイン
- 17 素子分離領域
- 19 層間絶縁膜
- 20 第1電極(下部電極、フローティングゲート電極、第1信号電極)
- 22 第2電極(上部電極、ゲート電極、第2信号電極)
- 30 強誘電体膜
- 32 ドナーを含む膜
- 34 アクセプターを含む膜
- 100 基体
- 100A メモリセルアレイ
- 120 メモリセル(強誘電体キャパシタ)

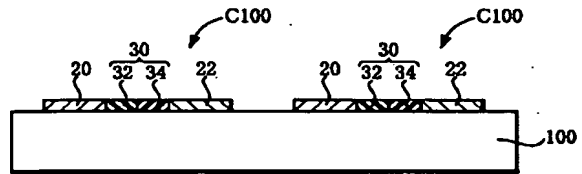
C100 強誘電体キャパシタ
 1000, 2000, 3000 強誘電体メモリ装置
 210 機能性膜
 212 ドナーを含む膜

214 アクセプターを含む膜
 240 表面修飾層
 242 表面修飾層

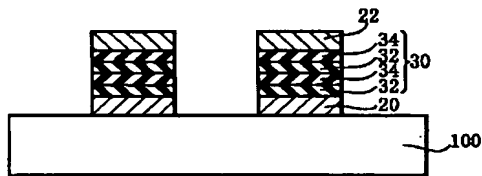
【図1】



【図2】

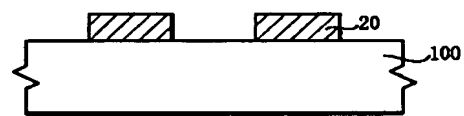


【図3】



【図4】

(a)

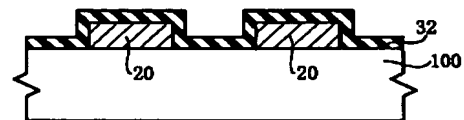


【図5】

(a)

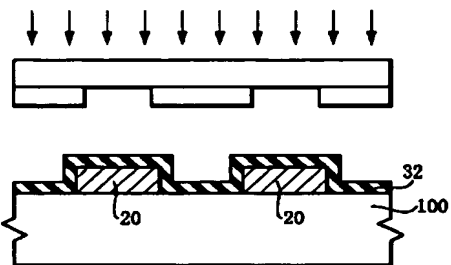
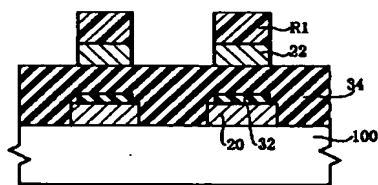


(b)

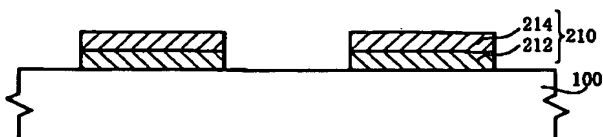


【図6】

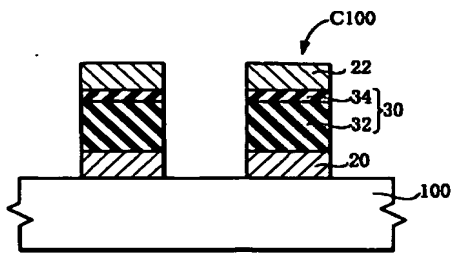
(b)



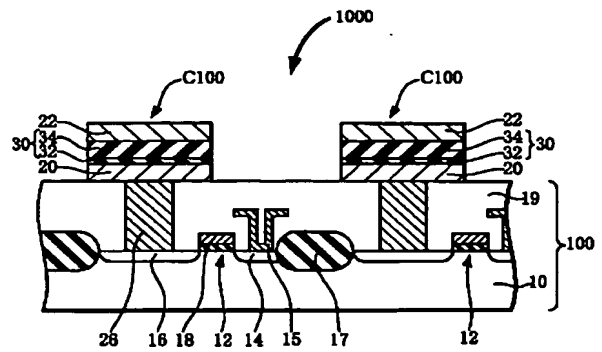
【図18】



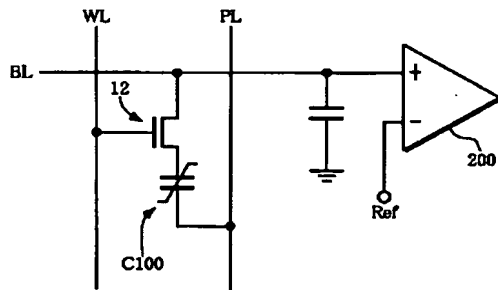
【图7】



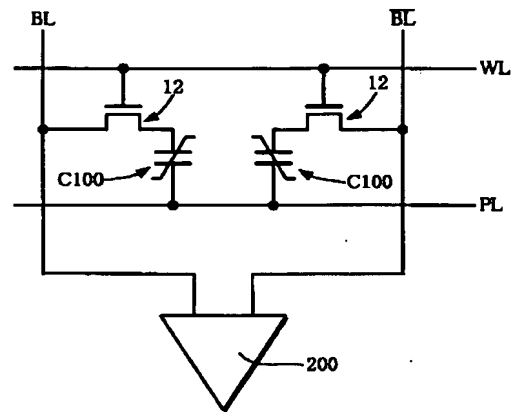
【图8】



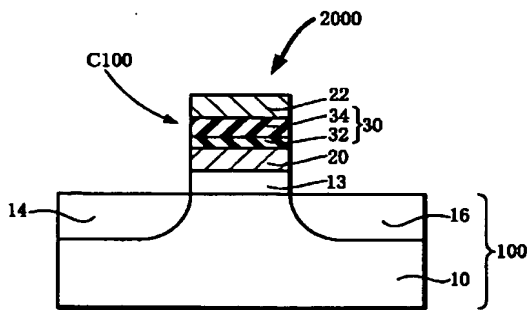
【图9】



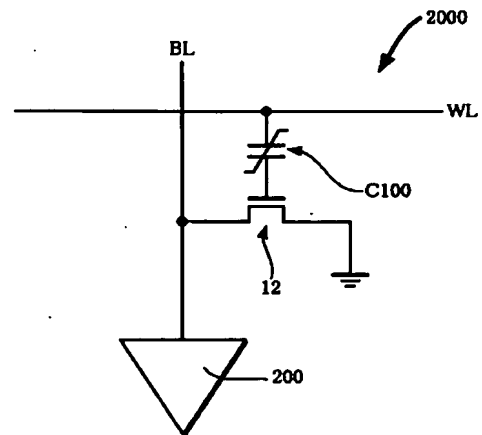
【图10】



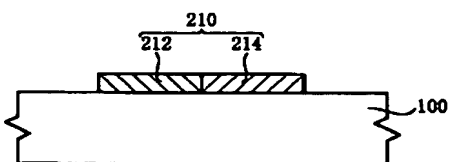
【图11】



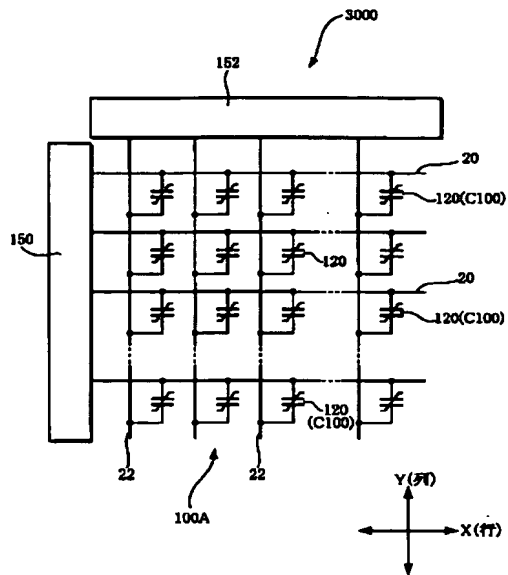
【图12】



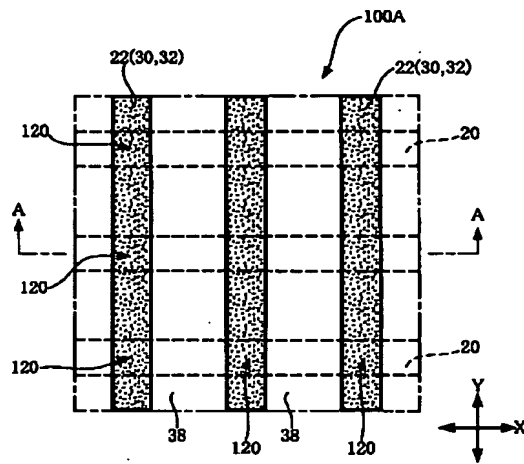
【图19】



【圖13】

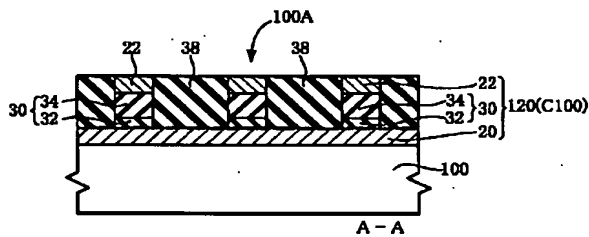


【圖14】

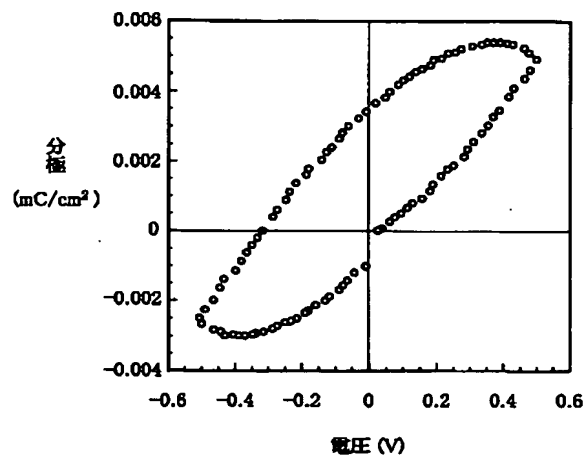


【圖16】

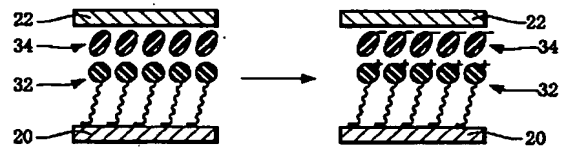
【圖15】



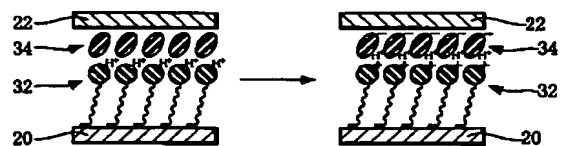
【圖17】



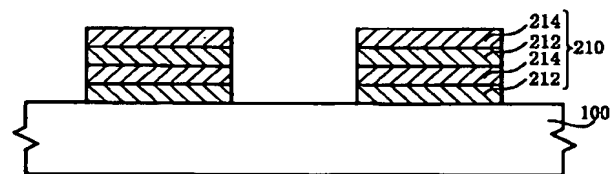
(A)



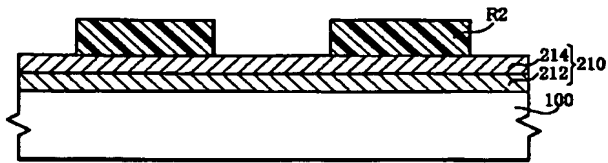
(B)



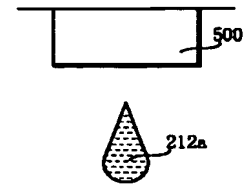
【圖20】



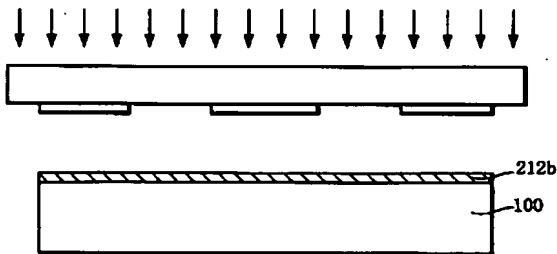
【図21】



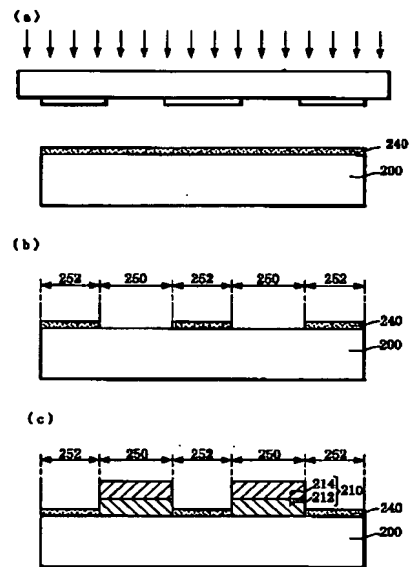
【図22】



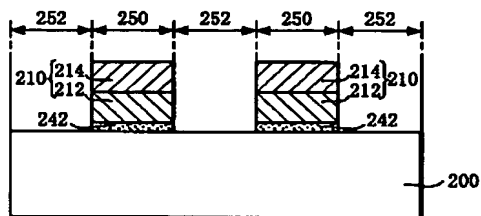
【図23】



【図24】



【図25】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テコード(参考)

H 0 1 L 27/10
29/28

4 4 4 C

(72)発明者 古沢 昌宏
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 名取 栄治
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 三谷 洋興
石川県能美郡辰口旭台1-1 北陸先端科
学技術大学院大学内

(72)発明者 大久保 貴志
石川県能美郡辰口旭台1-1 北陸先端科
学技術大学院大学内

F ターム(参考) 5F058 AA07 AD01 AD02 AD07 AD09
AF04 AF06
5F083 FR02 FR03 FR07 JA36 JA38
JA39 JA42 JA43 LA12 LA16
MA06 MA17 NA01
5G303 AA10 AB05 BA03 CA09 DA01